

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04014769 A**

(43) Date of publication of application: 20 . 01 . 92

(51) Int. Cl **H01M 10/40**

(21) Application number: 02116233

(22) Date of filing: 02 . 05 . 90

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **OKUNO HIROMI
KOSHINA HIDE**

(54) **NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

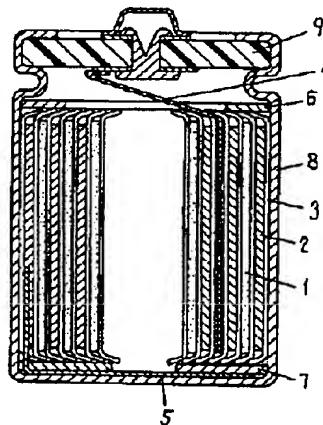
50vol.% and exhibits the maximum at 40vol.%.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery which is excellent in low temperature characteristics by adding gamma butyrolactone to non-aqueous electrolyte containing propylene carbonate and ethylene carbonate.

CONSTITUTION: An electrode body is structured by winding an entire body in a spiral with a belt-like separator 3 which is wider than a positive electrode 1 and a negative electrode 2 interposed between both electrodes. the above- mentioned electrode body is equipped with insulating boards 6, 7 made of polypropylene on an upper and a lower sections respectively and inserted into a case. Then after a step is formed on the upper part of the case 8, electrolyte is put in, and the case is sealed by a sealing plate 9 to be a complete battery. Mixed solvent of propylene carbonate, ethylene carbonate and gamma butyrolactone (GBL) with lithium perchlorate solved is used as the electrolyte. An amount of GBL to be added exhibits and effect in low temperature at an addition ratio of 10 to



⑫ 公開特許公報(A)

平4-14769

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月20日

H 01 M 10/40

A

8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非水電解液二次電池

⑯ 特 願 平2-116233

⑰ 出 願 平2(1990)5月2日

⑱ 発 明 者	奥 野 博 美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	越 名 秀	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉑ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

非水電解液二次電池

2、特許請求の範囲

(1) リチウムイオンを吸蔵・放出できる合金、炭素材、導電性高分子、あるいは金属リチウムのいずれかからなる負極と、非水電解液と、正極とを備え、上記非水電解液がプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとガンマブチロラクトンからなる混合溶媒を主体としたものである非水電解液二次電池。

(2) 電解液の溶媒であるガンマブチロラクトンの組成比率が、溶媒全体の10～50体積%である特許請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水電解液二次電池に関し、特にその電池特性の改良に関するものである。

従来の技術

従来、この種の非水電解液電池は高電圧、高エネルギー密度を有し、かつ貯蔵性、耐漏液性などの信頼性に優れるため、広く民生用電子機器の電源に用いられている。また最近ではこの電池を二次電池化する試みが盛んである。二次電池では負極はリチウムイオンの放出、収納を繰り返すことのできる合金、炭素材、導電性高分子、金属リチウムなどが、正極には負極から溶出したリチウムイオンを収納できる反応層を持った、結晶構造が層状あるいはトンネル構造を有する遷移金属の酸化物やカルコゲン化合物が検討されており、充放電でリチウムイオンが電解液を介し、正・負極の間を移動する。

電解液については、一次電池においてプロピレンカーボネートが、その支持塩をよく溶かし、リチウムに対し安定で、しかも放電特性に優れるという性質からリチウム/二酸化マンガン、リチウム/酸化銅電池などの一次電池で広く用いられている。

発明が解決しようとする課題

このように一次電池では優れた電解液であるプロピレンカーボネートであるが、二次電池の電解液に単独で用いた場合、満足な充放電効率が得られない。これは電析した活性なリチウムとプロピレンカーボネートとが反応してプロピレンカーボネートが分解するためである。そこでエチレンカーボネートと混合して用いるとプロピレンカーボネートの分解が抑えられて充放電効率は上がるが、どちらも高粘性溶媒であるため、 -20°C 程度の低温での電導度が低く、そのためリチウムイオンが移動しにくくなり充放電容量が大きく低下する。

本発明は上記課題を解決し、電池特性の改良を目的とするものである。

課題を解決するための手段

本発明は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートを含む非水電解液にガンマブチロラクトンを添加したものである。

作用

本発明により電解液にガンマブチロラクトンを

添加することにより、低温での電解液の電導度を上げ、低温特性の向上をはかれるものである。

実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

第1図は実施例に用いた円筒形非水電解液二次電池の縦断面図である。図で正極板1は五二酸化クロム(Cr_2O_5)を主活物質とする正極合剤をチタニウム製のエキスパンデッドメタルからなる芯材に充填し、乾燥したものである。4は芯材と同材質から成る正極リード板で芯材にスポット溶接したものである。負極板2は金属リチウムからなり、その一側面に負極リード板5が圧着されている。3は三次元的空孔構造(海綿状)を有するポリオレフィン系(ポリプロピレン、ポリエチレンまたはそれらの共重合体)の微孔性フィルムからなるセパレータである。また電極体は正極1と負極2間に両極板より幅の広い帯状のセパレータ3を介在して全体を渦巻状に捲回して構成する。さらに上記電極体の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板6、7を配してケースに挿入

し、ケース8の上部に段部を形成させた後電解液を注入し、封口板9で密閉して完成電池とする。

本実施例では電解液にプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ガンマブチロラクトン(GBL)の混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル/lの濃度に溶解したものをを用いたが、GBLの効果を調べるため、PC:EC:GBLの体積比を次に述べる6種類とし、それぞれについて充放電試験を行った。PC:EC:GBL体積比は電池Aが50:50:0、電池Bが45:45:10、電池Cが40:40:20、電池Dが35:35:30、電池Eが30:30:40、電池Fが25:25:50とした。

電池の試作数は各10個とし、5つは試験を起始 20°C で行い(温度条件Iとする)、残り5つは初期 20°C 、5サイクル目の放電から -20°C で行った(温度条件IIとする)。いずれの温度条件下でも試験モードは100mAの定電流で充電終始電圧を3.8V、放電終始電圧を2.0Vとして行った。試験は100サイクル目の充電状態ま

で行った。このときのA~Eの電池について以下に示す3点につき評価検討を行った。数値は試験数5個の平均値をとった。

- (1) 10サイクル目および50サイクル目の放電容量(温度条件I、II)
- (2) 放電容量のサイクル劣化率(温度条件I)
- (3) 20°C での放電容量に対する -20°C での放電容量の割合(50サイクル時点)

(1)~(3)の数値を次表に示す。ただし、電池Aの10サイクル時点(20°C)の放電容量を1とし、それに対する割合で示した。

(以下 余 白)

電池	電解液の割合 (vol%)	A	B	C	D	E	F
電解液の割合 (vol%)	10%	1(基準)	1.02	1.04	1.05	1.07	1.09
	50%	0.95	0.975	0.99	0.99	0.985	0.99
	10%	0.18	0.23	0.32	0.45	0.59	0.64
	50%	0.14	0.18	0.27	0.38	0.41	0.36
劣化率(%)		0.10	0.11	0.13	0.18	0.21	0.25
50℃時点 -20℃/20℃ 劣化率		0.15	0.19	0.27	0.38	0.42	0.25

また、(1)のⅠ、Ⅱそれぞれと(2)、(3)について第2、3、4、5図に示す。

以上の実施例において第2図から明らかなように、20℃での充放電特性でGBLを添加すると放電容量は大きくなる傾向が見られた。これは電解液の粘度が下がり、電導度が上昇するため分極が小さくなりやや高めの電圧域を遡うことによると考えられる。第3図よりⅡの条件下での充放電特性も同様の傾向が見られ、低温での50サイクル時点の放電容量は40vol%添加の場合に極大値を示す。第4図に20℃でのサイクル劣化率を示しているが、30～50vol%の添加範囲でサイクル劣化が激しい。これはGBL添加量を増やすと溶媒分子間で反応が起こり、サイクル劣化を引き起こしていると考えられる。第5図に50サイクル時点の-20℃における放電容量の20℃での放電容量に対する割合を示す。添加率10～50vol%において低温特性に効果を示し、40vol%で極大値を示す。

以上の結果から本発明により電解液にGBLを

添加することが低温特性の向上に大きな効果を持つことがわかった。

なお、実施例では正極活物質に五二酸化クロムを用いたが、他のたとえば二酸化マンガン、三硫化モリブデン、酸化バナジウム(V_2O_5 , V_6O_{13} , V_5O_5)、二硫化チタン、オキシリン酸銅、硫化バナジウム(V_2S_5)、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、他のクロム酸化物などであってもよい。

発明の効果

このように本発明では低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができるものである。

第4、図面の簡単な説明

第1図は本発明における円筒形電池の代表的な構造を示す断面図、第2図は20℃における10サイクル目および50サイクル目の充放電容量を示す図、第3図はⅡの温度条件下における10サイクル目および50サイクル目の放電容量を示す図、第4図は20℃における10サイクルから50サイクルまでの平均放電容量劣化率を示す図、第

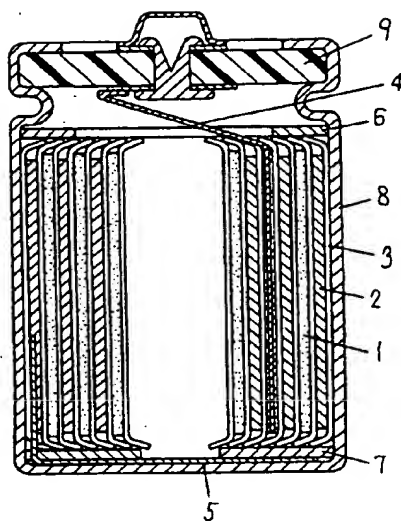
5図は50サイクル時点の-20℃における放電容量の20℃での放電容量に対する割合を示した図である。

1……正極、2……負極、3……セパレータ、4……正極リード板、5……負極リード板、6……上部絶縁板、7……下部絶縁板、8……ケース、9……封口板。

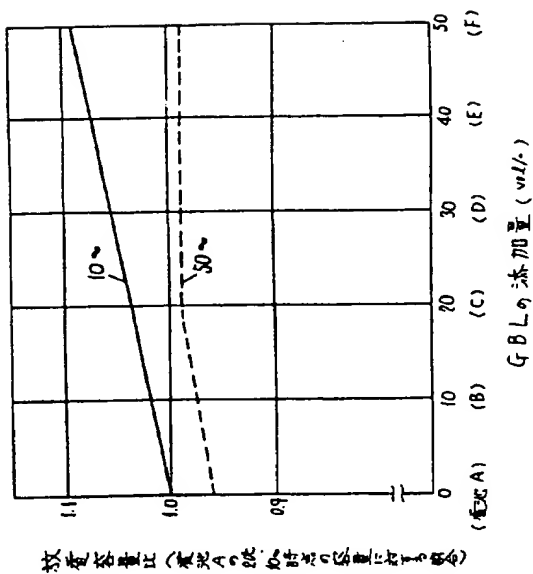
代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

第 1 図

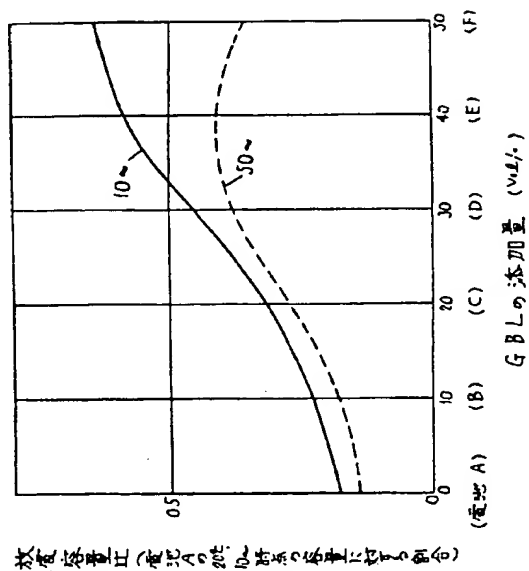
- 1...正極
- 2...負極
- 3...セパレータ
- 4...正極リット板
- 5...負極リット板
- 6...上部絶縁板
- 7...下部絶縁板
- 8...ケース
- 9...封入板



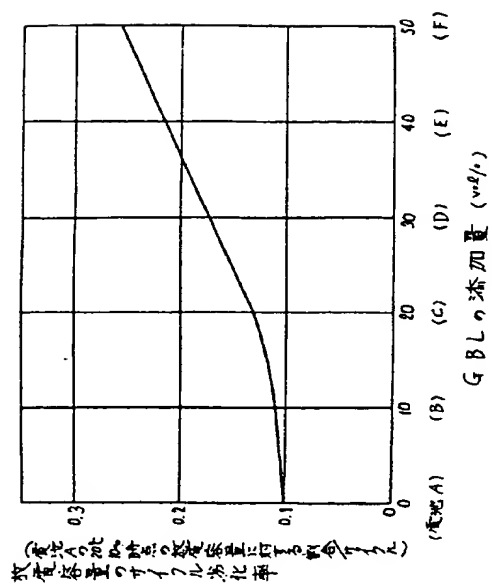
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

